

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月19日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18239

研究課題名(和文) 疾病診断に応用可能な高感度メチルメルカプタンセンサの開発

研究課題名(英文) Development of highly sensitive methylmercaptan sensors for the application of disease diagnosis

研究代表者

上田 太郎 (UEDA, Taro)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：10524928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：呼気中に含まれる疾病由来成分のうち、メチルメルカプタンを高感度に検知可能なセンサを開発した。イットリア安定化ジルコニア(YSZ)とAu系検知極を用いる固体電解質型センサに着目し、検知極の薄膜化による特性改善を行った。塩化金酸および硝酸セリウムからなるコーティング溶液をYSZ基板にドロップコートし検知極を作製したところ、AuとCeO₂が十分に混合しており、従来法(スクリーン印刷法)よりも薄膜の検知極を作製できた。作製したセンサは、CeO₂を微量添加することでトルエン応答が向上し、8 wt%添加時に最大の応答を示した。低濃度のメチルメルカプタン(0.1 ppm)にも比較的良好な応答を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

呼気中に含まれる微量ガス成分を検知することで、疾病をより簡便に診断する技術が広く求められている。これらのガスの応答性を向上させるセンサ技術の開発は、診断精度を向上させる上で核となる技術であり、生活質の向上や医療費の大幅減少に大きく貢献することが期待できる。また、酸化物を担持した貴金属検知極を金属塩含有溶液の直接塗布・熱処理により作製する手法は簡便で、他の材料組成にも応用可能である。コーティング溶液は、より薄膜の検知極も作製可能なスピンコーティング法にも応用できるため、さらなる特性改善も期待でき、学術的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：Exhaled breath of the patients contains a higher concentration of specific gases than those of healthy people. Therefore, the highly sensitive and selective analyses of gaseous components in the exhaled breath by utilizing gas sensing devices are quite useful in diagnosing these diseases non-invasively. In this study, YSZ-based potentiometric gas sensors using a CeO₂-added Au sensing electrode (SE) were fabricated by a drop-coating (dr) method, and their sensing properties to toluene and methyl mercaptan were examined. The magnitude of response to toluene increased by the addition of a small amount of CeO₂, and the sensor equipped with an 8 wt% CeO₂ added Au SE showed the largest response among all the sensors with different amounts of CeO₂. This sensor also showed rather high response to a low concentration (0.1 ppm) of methyl mercaptan.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：ガスセンサ 固体電解質 メチルメルカプタン 金 酸化セリウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

疾病患者の呼気には、特定成分のガスが健常者よりも高濃度に存在しているため、これらのガス成分を定性・定量できれば、疾病の早期発見が可能となる。しかし、人が排出するこれらのガスは多成分で濃度も非常に低く ppb レベルであり、疾病診断にはより一層の特性向上が必要である。本研究では、感度、選択性、応答速度に優れた高性能メチルメルカプタンセンサの開発を行った。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) と Au 系検知極を組み合わせたガスセンサについて、Au 検知極に微量の酸化物を添加するとトルエン応答が向上し、特に、酸化セリウム (CeO_2) 添加が最も効果的であることを報告した¹⁾。これは、 CeO_2 の添加により、電極が多孔質化したためガス拡散過程でのトルエン分解が抑制され、より多くのトルエンが電極反応場である三相界面 (ガス/YSZ/検知極) で反応したと、三相界面でのトルエンの電気化学的な酸化活性が向上したことが寄与したと考察している。これらの項目を改善することで、低濃度でのトルエン応答特性がさらに向上するとともに高感度なメチルメルカプタンの検知を実現できると考えた。そこで本研究では、スパッタ法およびドロップコーティング法により検知極の薄膜化および Au と CeO_2 の混合状態をより詳細に制御することで、センサのさらなる高性能化の実現と CeO_2 の添加効果を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

背面に Pt ヒータを有する多孔質アルミナ基板 ($3 \times 4 \text{ mm}^2$) の表面に、Pt 対極 (CE, $1 \times 1 \text{ mm}^2$) および 2 つの Pt 集電体を取り付け、さらに Pt 対極上に YSZ ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) を積層したデバイスをセンサプラットフォームとして用いた。YSZ と Pt 集電体に重なるように、スパッタリング法あるいはドロップコート法によって検知極 (SE) を取り付けた (図 1)。スパッタリング法では、高周波マグネトロンスパッタリング装置 (島津エミット製、HSR-552S 特形) を用いて CeO_2 と Au の順番で蒸着 (出力: 40W、チャンパー内圧力: 4.0 Pa (CeO_2), 0.7 Pa (Au)) することで検知極を作製した。なお、 CeO_2 と Au の析出速度はそれぞれ約 4 nm/min および約 15 nm/min であった。ドロップコート法では、 HAuCl_4 水溶液 (0.1 M) に任意の量の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とポリビニルアルコールを溶解した前駆体溶液を滴下し、乾燥することで検知極を作製した。これを 700°C で 2 時間熱処理することでセンサとした。スパッタリング法で作製したセンサを $\text{Au}(y)/\text{CeO}_2(x)\text{-sp}$ (x : CeO_2 スパッタリング時間 (min), y : Au スパッタリング時間 (min)) と表記し、ドロップコート法で作製したセンサを $\text{Au}(n\text{CeO}_2)\text{-dr}$ (n : Au に対する CeO_2 添加量 (wt%)) と表記する。作製したセンサのサンプルガス (トルエン (20–100 ppm) およびメチルメルカプタン (0.1–1 ppm)) に対する応答は、乾燥空气中、 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ で測定した。なお、空气中と空気希釈サンプルガス中での起電力差 ($E_{\text{Air}} - E_{\text{Sample}}$) を応答値 (ΔE) と定義した。

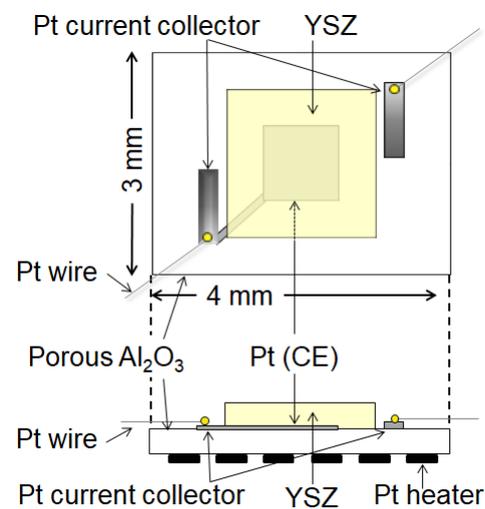


Fig. 1 Schematic view of a YSZ-based gas sensor.

4. 研究成果

図 2 に、 $\text{Au}(10)/\text{CeO}_2(90)\text{-sp}$ および $\text{Au}(4\text{CeO}_2)\text{-dr}$ の検知極の断面 SEM 像を示す。 $\text{Au}(10)/\text{CeO}_2(90)\text{-sp}$ の場合は、薄膜 (膜厚: 150 nm (Au)、360 nm (CeO_2)) であるが、緻密 CeO_2 層上に Au 層が積層しており、YSZ 上には Au がほとんど存在していなかった。一方、 $\text{Au}(4\text{CeO}_2)\text{-dr}$ は、厚膜 (膜厚: 約 $2 \mu\text{m}$) で Au と CeO_2 が比較的均一に混合していた。

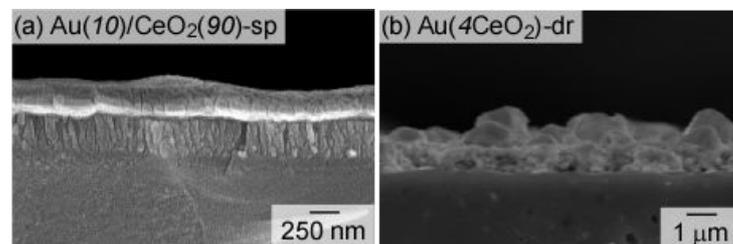


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of $\text{Au}(10)/\text{CeO}_2(90)\text{-sp}$ and $\text{Au}(4\text{CeO}_2)\text{-dr}$ SEs on YSZ substrate.

図3に、本研究で作製したセンサの50 ppmトルエンに対する応答曲線 (550°C) を示す。いずれも、ガスを空気からトルエンに切り替えると起電力が大きくシフトした。検知極膜厚の小さなAu(10)-sp センサは、Au-dr センサよりも大きなトルエン応答を示した。より高濃度のトルエンが三相界面に到達したためと考えられる。ただし、CeO₂ をAu とYSZ の間に積層したAu(10)/CeO₂(x)-sp センサの応答値は、Au(10)-sp センサより小さく、CeO₂ スパッタリング時間 (x) が増加するとともに低下した。一方、Au(nCeO₂)-dr センサの応答値は、微量のCeO₂ を添加することで増加し、8 wt%のCeO₂ を添加した場合に最大のトルエン応答を示した。ただし、CeO₂ 添加量がさらに増加すると応答値は減少し、Au(24CeO₂)-dr センサの応答値はAu-dr センサと同程度であった。したがって、本センサのトルエン応答には、YSZ にAu が接触することによりAu/YSZ/gas の三相界面が十分に形成され、その界面にCeO₂ が存在することが必要であることがわかった。CeO₂ 添加量に最適値が存在するのは、CeO₂ 添加により、三相界面のトルエンの電気化学的酸化活性が向上する効果と、検知極中を拡散する際にトルエンがCeO₂ 表面で酸化されて、三相界面に到達するトルエン濃度が減少する効果が競合するためと考えられる。

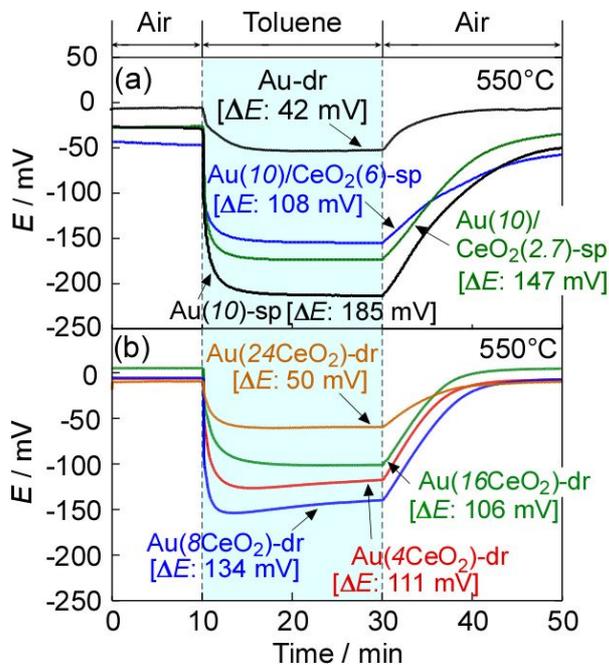


Fig. 3 Response transients to 50 ppm toluene of Au(10)-sp, Au(10)/CeO₂(x)-sp, Au-dr and Au(nCeO₂)-dr sensors at 550°C in dry air.

次に、Au(nCeO₂)-dr センサのトルエン応答の温度依存性を評価した。いずれのセンサも500–600°C の範囲で最大のトルエン応答を示した。例えば、Au(8CeO₂)-dr センサは500°C で最大応答を示した。一方、Au-dr センサは作動温度の増加に伴いトルエン応答値は増加し、600°C で最大値を示した。これは、作動温度の増加による三相界面でのトルエン電気化学的酸化活性の向上の効果が、触媒活性の増加により三相界面に到達するトルエン濃度を低下させる効果よりも大きかったためと考えられる。

図4にはAu(8CeO₂)-dr センサの作動温度が500°C および600°C における、1 ppm メチルメルカプタンに対する応答曲線を示す。比較的低濃度にもかかわらず、ガスをメチルメルカプタンに切り替えると起電力は負の方向にシフトし、比較的良好な応答を示した。作動温度が低い500°C のほうがより大きな応答値(177 mV)を示した。より低濃度のメチルメルカプタン応答の濃度依存性を評価したところ、本センサは、極低濃度のメチルメルカプタン0.1 ppm に対しても、比較的良好な応答(17 mV)を示し、応答とメチルメルカプタンの濃度の対数とは直線関係を示した。なお、本センサのメチルメルカプタン応答は、三相界面におけるメチルメルカプタンの電気化学的な酸化反応が大きく寄与していると考えている。したがって、電極構造と組成を制御したことにより、より高濃度のメチルメルカプタンを電気化学的に酸化できたためであると考えられるが、より詳細な応答機構は今後明らかにしていきたい。

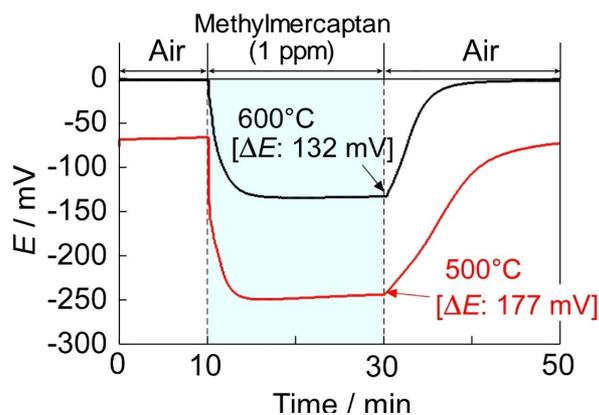


Fig. 4 Response transients to 1 ppm methyl mercaptan of Au(8CeO₂)-dr sensor at 500 and 600°C in dry air.

<参考文献>

- 1) H. Abe, T. Ueda, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Shimizu, Abstract of the 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, TuL2-3 (2015); [URL:http://www.pacrim11.org/download/program/TUL2.pdf](http://www.pacrim11.org/download/program/TUL2.pdf)

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

上田太郎, 小野聡史, 鈴木隆之, 鎌田 海, 兵頭健生, 清水康博, “Au系電極を用いたYSZセンサのVOC検知特性: ドロップコーティング法による検知極の作製と特性評価”, *Chemical Sensors*, **35**(A), 88-90 (2019). 査読無

Taro Ueda, Satoshi Ono, Takayuki Suzuki, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “VOC Sensing Properties of YSZ-based gas sensors attached with Au-based electrodes prepared by a drop-coating method”, *Proceedings of the 17th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2018)*, **201**, 240-241 (2018). 査読無

DOI: 10.5162/IMCS2018/GS6.4

Taro Ueda, Hironari Abe, Kai Kamada, Sean R. Bishop, Harry L. Tuller, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “Enhanced sensing response of solid-electrolyte gas sensors to toluene: Role of composite Au/metal oxide”, *Sensors and Actuators B*, **252**, 268–276 (2017). 査読有

DOI: 10.1016/j.snb.2017.05.172

〔学会発表〕(計5件)

上田太郎, 小野聡史, 鈴木隆之, 鎌田 海, 兵頭健生, 清水康博, “Au系電極を用いたYSZセンサのVOC検知特性: ドロップコーティング法による検知極の作製と特性評価”, 電気化学会第86回大会, 2019年

Taro Ueda, Satoshi Ono, Takayuki Suzuki, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “VOC sensing properties of YSZ-based gas sensors attached with Au-based electrodes prepared by a drop-coating method”, 17th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2018), 2018年

Satoshi Ono, Taro Ueda, Takayuki Suzuki, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “VOC-sensing properties of YSZ-based mixed-potential type gas sensors: Effects of fabrication methods and microstructure of Au-based electrodes”, The 12th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS2017), 2017年

小野聡史, 上田太郎, 鈴木隆之, 鎌田 海, 兵頭健生, 清水康博, “Au検知極を用いたYSZセンサのトルエン検知特性の改善”, 電気化学会九州支部・東海支部合同シンポジウム(トークショー・イン・九州 2017, 2017年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会), 2017年

Taro Ueda, Hironari Abe, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “VOC-sensing properties of YSZ-based gas sensors using a Au sensing electrode added with a rare-earth oxide”, Rare Earth 2016, 2016年

Taro Ueda, Hironari Abe, Kai Kamada, Sean R. Bishop, Harry L. Tuller, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu, “VOC-sensing properties of solid-electrolyte gas sensors: Impact of metal oxide composition in composite Au-metal oxide electrodes”, IMCS2016-The 16th International Meeting on Chemical Sensors, 2016年

6 . 研究組織

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。